

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **05-023361**(43)Date of publication of application : **02.02.1993**

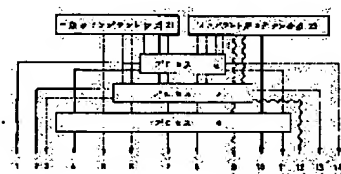
(51)Int.Cl.

A61F 2/00(21)Application number : **03-203977**(71)Applicant : **ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD**(22)Date of filing : **18.07.1991**(72)Inventor : **MURAKAMI KOICHI
KIHARA SHIGEMITSU
HANAWA TAKAO
OTA MAMORU****(54) METAL FOR ORGANISM AND METHOD FOR SURFACE TREATMENT THEREFOR**

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve biocompatibility, bone formability and cell inductivity of a metal for an organism embedded in the organism such as an artificial fang and an artificial bone and to make it possible to prepare easily it.

CONSTITUTION: Calcium or phosphorus which is one of main ingredients of a bone, or both of them and in addition, ingredients prepd. by incorporating oxygen to these three ingredients are provided on the surface of metal substrates 21 and 23 as a surface treatment layer 22 with a thickness of at most $1\mu\text{m}$ including atoms of the metal substrate to improve compatibility with bone cells. For performing this, a combination of (a) energizing electricity in a soln. contg. phosphoric acid ion, (b) surface treatment by means of an ion implantation method of calcium and phosphorus, and (c) immersion in a soln. contg. phosphate ion and calcium ion is performed to the metal substrate 21 or titanium alloy 23 itself or a material treated with at least one of the surface treatments (a)-(c) to obtain metals 1-14 for organism based on the total 14 kinds of methods.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 24.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3353308

[Date of registration] 27.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a living body characterized by preparing a surface treatment layer with a calcium and a thickness [of Lynn] of 1 micron or less it is thin at least with either and an atom of a metal base, or a surface treatment layer with a calcium and a thickness [of Lynn] of 1 micron or less it is thin at least with an atom of either, oxygen, and a metal base in the metal base surface -- public funds -- a group.

[Claim 2] a living body which makes this metal base an anode plate and is characterized by forming a surface treatment layer with a thickness of 1 micron or less which energizes in a solution containing phosphoric-acid ion, and becomes the metal base surface by Lynn and metal base atom after grinding the surface of a metal base -- public funds -- a surface treatment method of a group.

[Claim 3] a living body characterized by calcium and thing of Lynn for which either, or these and oxygen are compounded at least, and a surface treatment layer with a thickness of 1 micron or less was formed by methods, such as ion-implantation and the sputtering method, on the metaled surface in which a surface treatment layer was formed by metal base or said claim 2 -- public funds -- a surface treatment method of a group.

[Claim 4] a living body characterized by being immersed into a solution of phosphoric-acid ion and calcium ion which contains either at least, and forming a surface treatment layer with a thickness of 1 micron or less in the surface of a metal by which surface treatment was carried out by both metal base, or said both [either or] 2-3 -- public funds -- a surface treatment method of a group.

[Claim 5] a living body characterized by using a titanium alloy which added 0.005 to 6.0 atom % for Lynn below 10 atom %, and added [calcium] below 24 atom % for oxygen to titanium as a metal base in said claim 2 thru/or either of 4 -- public funds -- a surface treatment method of a group.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Industrial Application] the living body for implant by which this invention is embedded in the living body, such as a dental implant and an artificial bone, -- public funds -- manufacture is made easy while improving biocompatibility, osteogenesis ability, cell inductivity, etc. about a group and its surface treatment method.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Since need is increasing like a muscle and a skeletal system as the biomaterial for orthopedic surgery and the prosthetic dentistry material for dentistry which receive a dynamic load and the metal as a living body functional material has the outstanding corrosion resistance besides being stainless steel, a cobalt-chromium alloy, etc. recently, titanium and a titanium alloy are used increasingly.

[0003] There are problems, such as compatibility with the osteocyte in the case of using these materials for one of the properties required of the metallic material as these living body functional material as an alternate material of a bone or the root of tooth.

[0004] Then, in order to improve compatibility with the osteocyte of metallic biomaterials etc. from the former, coating with a spraying process etc. the hydroxyapatite which is a bony principal component is performed.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] it explained concretely with the example above -- as -- the living body of this invention -- public funds -- according to the group, of the calcium which is one of the bony principal components, Lynn, or the component which added oxygen to these further, since it was made to prepare on the surface of a metal base as a surface treatment layer with a thickness with a metal base atom] of 1 micron or less, both can be use as an affinitive material with the outstanding osteocyte which is not in a conventional implant material or a conventional titanium alloy. And formation of a surface treatment layer with a thickness this] of 1 micron or less can be obtained by the various surface treatment methods of this invention.

[0063] Energization moreover, the living body of this invention -- public funds -- the inside of the solution which contains (a) phosphoric-acid ion according to the surface treatment method of a group -- (b) Surface treatment by calcium, either of Lynn or both, the ion-implantation that added oxygen to these further, (c) -- since the immersion to phosphoric-acid ion and a calcium ion content solution is combined to a metal base, the titanium alloy itself, or the material that performed any one for the surface treatment of these (a) - (c) at least and it was made to perform it The surface treatment layer which was excellent in compatibility with osteocyte with a total of 14 kinds of coating methods can be made effectively.

[0064] According to such metallic biomaterials, between osteocyte and a metal implant material, chemical association which hardly existed is expected conventionally. Moreover, even when chemical association does not take place, the more excellent adhesive property is expected.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when coating metallic biomaterials with hydroxyapatite by a spraying process etc., disassembly of hydroxyapatite arises or there is a problem of harmful matter being generated by the interface of hydroxyapatite and a metallic material depending on the class of metallic biomaterials.

[0006] Moreover, when laying-under-the-ground use is carried out in the living body, there is a problem that the phenomenon of the reinforcement of the thermal-spraying interface of a metallic material and hydroxyapatite being weak, and exfoliating from this portion happens.

[0007] the living body which this invention solves the defect in said Prior art, does not have a problem on reinforcement, such as generation of harmful matter, and exfoliation, and can improve compatibility with osteocyte -- public funds -- it is going to offer a group and its surface treatment method.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] A metal for living bodies of this invention is characterized by preparing a surface treatment layer with a calcium and a thickness [of Lynn] of 1 micron or less it is thin at least with either and an atom of a metal base, or a surface treatment layer with a calcium and a thickness [of Lynn] of 1 micron or less it is thin at least with an atom of either, oxygen, and a metal base in the metal base surface.

[0009] moreover, a living body of this invention -- public funds -- after a surface treatment method of a group grinds the surface of a metal base, it makes this metal base an anode plate, and is characterized by forming a surface treatment layer with a thickness of 1 micron or less which energizes in a solution containing phosphoric-acid ion, and becomes the metal base surface by Lynn and metal base atom.

[0010] furthermore, a living body of this invention -- public funds -- a surface treatment method of a group is characterized by calcium and thing of Lynn for which either, or these and oxygen are compounded at least, and a surface treatment layer with a thickness of 1 micron or less was formed by methods, such as ion-implantation and the sputtering method, on the metaled surface in which a surface treatment layer was formed by metal base or said claim 2.

[0011] moreover, a living body of this invention -- public funds -- a surface treatment method of a group is characterized by being immersed into a solution of phosphoric-acid ion and calcium ion which contains either at least, and forming a surface treatment layer with a thickness of 1 micron or less in the surface of a metal with which each metal base or above-mentioned surface treatment was made.

[0012] furthermore, a living body of this invention -- public funds -- a surface treatment method of a group is characterized by using a titanium alloy which added 0.005 to 6.0 atom % for Lynn below 10 atom %, and added [calcium] below 24 atom % for oxygen to titanium as each above-mentioned metal base.

[0013]

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

OPERATION

[Function] Both the calcium which is a bony principal component according to the metal for living bodies of this invention, Lynn or calcium and Lynn, and the component and oxygen that are these three kinds further He is trying to prepare a surface treatment layer with a thickness of 1 micron or less it is thin with six combined kinds of different components, and the atom of a metal base on the surface of a metal base, and is trying to raise compatibility with osteocyte for the surface of a metal base of other components as a surface treatment layer in the condition that there is nothing and the atom of a metal base and a bony principal component exist, alias a wrap. In addition, as a metal base, the newly proposed titanium alloy can be used here [the metal implant material or here] where it is used from the former. And formation of this coating layer can be made by the various surface treatment methods of this invention.

[0014] Energization in the solution which contains (a) phosphoric-acid ion by the metal finishing method for living bodies of this invention, (b) Surface treatment by calcium, Lynn or both, the ion-implantation that combined these and oxygen further, (c) The immersion to the content solution of phosphoric-acid ion, calcium ion, or both ion A metal base and the titanium alloy itself Or as it carried out by having combined the surface treatment of these (a) - (c) to the material which performed any one at least, a total of 14 kinds of surface treatment methods are proposed, and they are these. It enables it to make effectively the material which formed the surface treatment layer with a thickness [in the condition, alias a wrap, and that there is nothing and the atom of a metal base and a bony principal component exist] of 1 micron or less of other components, and was excellent in compatibility with osteocyte in the surface of a metal base.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] the living body of the following and this invention -- public funds -- a group and its surface treatment method are explained concretely. The metal base 21 which turns into a base material as this metal for living bodies shows that surface structure to drawing 6, (Calcium calcium) Lynn (P) formed in the surface of this metal base 21, any one **, or both, Or it consists of surface treatment layers 22 in which a total of six kinds of components which added oxygen to these three kinds ((calcium), (P), (calcium+P)) of components exist with the metallic element (M) of a metal base 21. The surface treatment layer 22 may be in the condition that it is not necessary to exist a metal base 21 in the state of a wrap completely from calcium etc., and one atom of calcium exists in the maximum surface.

[0016] As a metal base 21, shape memory alloys (titanium-nickel etc.) besides the pure titanium currently used as a metal for living bodies from the former, a titanium alloy, stainless steel, and a cobalt-chromium alloy etc. can be used.

[0017] The maximum surface layer of a metal base 21 will be formed in the calcium which is a bony principal component, and the form of Lynn ** where oxygen was added to any one or these at least, and the surface treatment layer 22 formed of the component which changes in six kinds of combination, such as calcium formed in the surface of these metal bases 21, and the component of a metal base 21 raises compatibility with a living body by this. for example, the thing for which it arranges the same calcium as a bony principal component on the surface with titanium and oxygen by this surface treatment layer 22 in forming the surface treatment layer 22 of calcium in the pure titanium as a metal base 21, as shown in drawing 7 -- the organic substance and PO4- etc. -- it can be made to guide more smoothly and compatibility improves. The surface treatment layer 22 which consists of the titanium, calcium, and oxygen in this case is formed in a portion 500A or less from the surface, change of the thickness of a metal base 21 itself does not have it, and unlike the so-called usual coating layer, it is another and differs the metal base 21 top from the wrap case greatly completely.

[0018] If it is 500-1000A or less that to consider as the condition that the effect of the field of the electron of a metal base 21 reaches the surface even if this surface treatment layer 22 is formed, although the thickness which should form a such surface treatment layer 22 changes with metal bases 21, and what is necessary is just usually the range of the surface to 1 micron or less in the case of the above-mentioned titanium, calcium, and oxygen and becomes thick to 1 microns or more, the effect of electronic will stop reaching.

[0019] With this metal for living bodies, since adhesion, reinforcement, etc. of a metal base 21 and the surface treatment layers 22, such as calcium, influence that property greatly, that surface treatment method becomes important. That is, what has the high temperature conditions in the case of coating, such as a spraying process used when conventional hydroxyapatite was coated, cannot be used from causing problems, such as elution of the injurious ingredient from a metal base.

[0020] Then, drawing 1 - drawing 5 explain concretely the surface treatment method of this invention suitable for formation of the metal finishing layer 22 for living bodies. Since the already explained usual implant material 21, for example, pure titanium and a titanium alloy, stainless steel, a cobalt-chromium alloy, shape memory alloys (titanium-nickel etc.), etc. are used as a metal base to which this surface treatment method is performed and also the titanium alloy 23 excellent in compatibility with the new osteocyte shown in drawing 5 for implant can use, this titanium alloy 23 is explained first. To titanium, this titanium alloy 23 for living bodies adds 0.005 to 6.0 atom % for Lynn below 10 atom %, and comes to add oxygen below 24 atom % for calcium.

[0021] The addition of each element added since such a titanium alloy 23 for living bodies is constituted is defined as follows.

** Lynn :P Lynn is an element with which it is expected that independent addition will also raise the biocompatibility of titanium, and when adding Lynn to titanium, most dissolving atomic %s are 0% in the temperature not more than about 0.2% and it at an elevated temperature (about 1200 degrees C or more). When titanium is made to add Lynn beyond this, a titanium alloy will be made weak if a phase called TiP appears, and it exists so much, although it is effective in raising the degree of hardness of a titanium alloy if this TiP is little. Then, the peak of Lynn which can be added to the degree which does not spoil the mechanical property which should be expected as a titanium alloy is 6.0 atom %.

[0022] On the other hand, the minimum amount as which the effect of improvement in biocompatibility is regarded by addition of Lynn is 0.005 atom %. Therefore, Lynn: The addition of P serves as the range of 0.005 - 6.0 atom %.

[0023] ** calcium: -- the element in which calcium calcium has almost no solubility to titanium -- it is -- an element -- the addition as independent is seldom expectable. Moreover, although it is expectable to improve the biocompatibility of a titanium alloy by addition of Lynn which added this calcium and already said that there is nothing, calcium is indispensable as a bony principal component, and adding is desirable for much more improvement in compatibility.

[0024] Then, the addition to titanium is not element independent, it is possible by carrying out as a form of the compound of calcium, and a mechanical strength and a thing desirable in metallography are addition in the form of calcium phosphate.

[0025] Although biocompatibility improves even if it adds in the form of what kind of calcium phosphate, a peak is 1.67 times, i.e., ten atom [of calcium:calcium at the time of adding calcium phosphate (calcium10 (PO₄) 6)] %.

[0026] ** Oxygen : although it is required in case it adds to titanium by using Lynn or calcium as a compound, it is not necessary to necessarily add O oxygen intentionally. Therefore, the maximum addition is 24 atom [at the time of adding calcium phosphate (calcium10 (PO₄) 6)] %.

[0027] ** aluminum: -- aluminum aluminum -- addition of Lynn -- AlPO₄ ***** -- it is the element added when carrying out. Therefore, the minimum amount of the addition of aluminum is zero atom %, and a peak is six atom %.

[0028] The concrete manufacture method of the titanium alloy for living bodies which added the element which constitutes such osteocyte can be made with powder-metallurgy processing.

[0029] Since Lynn which is a bony principal component as a component of the titanium alloy for living bodies, calcium, oxygen, etc. are added according to such a titanium alloy 23 for living bodies, conventionally, between osteocyte and a titanium-alloy implant material, chemical association which hardly existed is expected, and even when chemical association does not arise, the more excellent adhesive property is expected.

[0030] next, the implant material 21 of general these or up Norio -- the body and its function -- as shown in drawing 1 , as for the surface treatment method performed considering a titanium alloy 23 as a metal base, every different seven a total of 14 kinds (1-14) of processings are performed about each metal bases 21 and 23 by one thru/or combining three in three processes a, b, and c. First, each process a, b, and c is explained.

[0031] Process a (energization in the solution containing phosphoric-acid ion)

As shown in drawing 2 , after this process a grinds the surface of metal bases 21 and 23, it makes metal bases 21 and 23 an anode plate (+) in the solution containing phosphoric-acid ion, applies voltage between cathode (-), and forms the surface treatment layer 22 in which Lynn and the atom of metal bases 21 and 23 exist by passing current.

[0032] It energized by having specifically set current to 1A into the phosphoric-acid solution by making pure titanium into a metal base 21, having set voltage as 6V, and the surface treatment layer 22 was formed. and the living body which formed the surface treatment layer 22 in order to confirm the compatibility of a living body's -- public funds -- the board of a group and pure titanium was immersed in artificial body fluid (Hanks' solution which does not contain the organic substance) for 30 days, and the product of the surface was analyzed.

[0033] the living body which formed the surface treatment layer 22 in titanium as a result of this analysis -- public funds -- in the group, it was checked on the surface that the hydroxyapatite which is a bony principal component is carrying out amount generation of the board of pure titanium several times. therefore, in the living body -- this living body -- public funds -- it was expected that the osteogenesis ability at the time of embedding a group would be boiled markedly, and would improve from the implant material of conventional pure titanium etc., and effectiveness was checked.

[0034] Process b s (ion implantation of calcium and P etc.)

As this process b is shown in drawing 3 , calcium and P are independent or the surface treatment method included also when compound, making it pour into the metal base surface and pouring oxygen (O) into coincidence at this time using surface treatment methods, such as ion-implantation and the sputtering method. That is, in addition to calcium, Lynn, calcium, and three kinds of combination of Lynn, the component used in this case becomes a total of six kinds which combined oxygen with these.

[0035] for example, the condition that calcium ion or P ion was boiled and driven into the metal base surface according to ion-implantation -- becoming -- the atom of a metal base -- joining together -- the conventional spraying process with high adhesion -- the coat of a melting material -- the base material surface -- a wrap -- from the case where it forms like, while being able to obtain the strong surface treatment layer 22, the temperature of the surface of metal bases 21 and 23 is also low compared with a spraying process, and the elution of the alloy content of a metal base 23 can Moreover, when making metal bases 21 and 23 drive in and solidify calcium or P which dispersed from the target formed by calcium or P by the sputtering method, similarly, adhesion with the component of a metal base is high, and the surface treatment layers 22, such as calcium, P, etc. which do not cause the elution of the component of a metal base by the elevated temperature, can be formed.

[0036] In addition, as not only the sputtering method but these ion-implantation, other physical vapor deposition, etc. are used as surface treatment methods, such as calcium, you may make it devote yourself to the metal base surface. Pure titanium and Ti-AlPO₄ (5wt%) were made into the metal base 21, and, specifically, calcium ion by ion-implantation was poured in. this ion-implantation condition -- 10kV and 50microA/cm² it is -- an injection rate -- 1015-18 piece/cm² it is .

[0037] in this way, the living body which did the ion implantation of the calcium to pure titanium or Ti-AlPO₄ (5wt%) -- public funds -- a group Equivalent to a group the living body which showed already explained drawing 7 -- public funds -- in 10-100A from the maximum surface of metal bases 21 and 23 The oxygen and calcium which are poured in in connection with an ion implantation exist in titanium, it will be in the condition that predetermined number impregnation of the calcium was carried out in 50-500A from the surface, and the surface treatment layer 22 will be formed with titanium and oxygen. Furthermore, the portion 1000A or more serves as only pure titanium as metal bases 21 and 23.

[0038] the living body which used as base materials 21 and 23 the titanium and the titanium alloy with which the surface treatment layer 22 of such calcium was formed -- public funds -- in order to confirm the biocompatibility of a group, the same experiment as the above was conducted. After ****(ing) the board of the obtained metal for living bodies, and the pure titanium marketed for 30 days in artificial body fluid (Hanks' solution which does not contain the organic substance), the product of these surfaces was analyzed. which living body which drove in and did surface treatment of the calcium as a result of this analysis -- public funds -- it was checked that the hydroxyapatite whose group is also a bony principal component on the surface is carrying out amount generation of the pure titanium several times. therefore, it was expected that the osteogenesis ability at the time of

embedding the metallic biomaterials of this invention in the living body would be boiled markedly, and would improve from the conventional pure titanium material etc., and effectiveness was checked.

[0039] Moreover, although ion-implantation conditions were changed, the sample to which the thickness of a surface treatment layer was variously changed to 3-5000Å was manufactured and the immersion test was performed similarly, by the sample of a surface treatment layer with a thickness of 2000Å or more, generation of the hydroxyapatite more than pure titanium was not able to be checked.

[0040] in this way, the thing for which the surface treatment layers 22, such as calcium, are formed in the surface of metal bases 21 and 23 -- metal bases 21 and 23 -- the atom of a metal base 21 -- joining together -- ** -- it will be in the condition of having been covered of calcium, a metal base component, etc. which were stuck, and since the surface treatment layer 22 is a bony principal component, compatibility with a bone etc. improves in in the living body.

[0041] Moreover, it becomes the metallic biomaterials which were excellent in reinforcement, without exfoliation of the surface treatment layer 22 arising, since it is in the condition of there being no interface between metal bases 21 and 23 and the surface treatment layers 22, such as calcium, and having followed it.

[0042] Process c (immersion to phosphoric-acid ion and a calcium ion content solution)

This process c forms the surface treatment layer 22 by immersing metal bases 21 and 23 into the solution containing phosphoric-acid ion, calcium ion, or those both, as shown in drawing 4 .

[0043] Pure titanium and Ti- AlPO_4 (5wt%) were made into the metal base, and, specifically, immersion with the Hanks' solution which does not contain the organic ion used for the experiment of biocompatibility in the above-mentioned processes a and b was performed. Also in this case, it was checked that the surface treatment layer 22 is formed in the surface of metal bases 21 and 23. And when immersed like the case of the above-mentioned experiment for a long period of time, the thing of the board of pure titanium which the hydroxyapatite which is a bony principal component does for amount generation several times was checked on the upper surface of the surface treatment layer 22. therefore, in the living body -- this living body -- public funds -- it was expected that the osteogenesis ability at the time of embedding a group would be boiled markedly, and would improve from the implant material of conventional pure titanium etc., and effectiveness was checked.

[0044] surface treatment as combined the above processes a, b, and c and shown in drawing 1 to two materials 21 and 23 -- carrying out -- a living body -- public funds -- groups 1-14 are obtained.

Metal for living bodies What performed surface treatment of Process a by making the metal 21 for living bodies of 1 former into a metal base.

[0045] Metal for living bodies What performed two surface treatment, Process a and Process b, by making the metal 21 for living bodies of 2 former into a metal base.

[0046] Metal for living bodies What performed surface treatment of Process b by making the metal 21 for living bodies of 3 former into a metal base.

[0047] Metal for living bodies What performed two surface treatment, Process a and Process c, by making the metal 21 for living bodies of 4 former into a metal base.

[0048] Metal for living bodies What performed surface treatment of Process c by making the metal 21 for living bodies of 5 former into a metal base.

[0049] Metal for living bodies What performed two surface treatment, Process b and Process c, by making the metal 21 for living bodies of 6 former into a metal base.

[0050] Metal for living bodies What performed three surface treatment, Process a, Process b, and Process cc, by making the metal 21 for living bodies of 7 former into a metal base.

[0051] a living body -- public funds -- group 8 -- a new living body -- public funds -- what performed three surface treatment, Process a, Process b, and Process cc, by making a group 23 into a metal base.

[0052] a living body -- public funds -- group 9 -- a new living body -- public funds -- what performed two surface treatment, Process b and Process c, by making a group 23 into a metal base.

[0053] a living body -- public funds -- group 10 -- a new living body -- public funds -- what performed surface treatment of Process c by making a group 23 into a metal base.

[0054] a living body -- public funds -- group 11 -- a new living body -- public funds -- what performed two surface treatment, Process a and Process c, by making a group 23 into a metal base.

[0055] a living body -- public funds -- group 12 -- a new living body -- public funds -- what performed surface treatment of Process b by making a group 23 into a metal base.

[0056] a living body -- public funds -- group 13 -- a new living body -- public funds -- what performed two surface treatment, Process a and Process b, by making a group 23 into a metal base.

[0057] a living body -- public funds -- group 14 -- a new living body -- public funds -- what performed surface treatment of Process a by making a group 23 into a metal base.

[0058] these living bodies -- public funds -- the living body of the former among groups 1-14 -- public funds -- the living body using a group 21 -- public funds -- about groups 1-7, such surface treatment was performed according to the example explained in the above-mentioned processes a, b, and c. and the obtained living body -- public funds -- about groups 1-7, after ****(ing) for 30 days with the board of the pure titanium for a comparison in artificial body fluid (Hanks' solution which does not contain the organic substance), the product of these surfaces was analyzed.

[0059] the result of this analysis -- which living body -- public funds -- also in groups 1-7, it was checked on the surface that the hydroxyapatite which is a bony principal component is carrying out amount generation of the pure titanium several times.

thereby -- in the living body -- these living bodies -- public funds -- from the conventional material, improving in each stage comes out and the osteogenesis ability at the time of embedding groups 1-7 is expectable.

[0060] moreover, these living bodies -- public funds -- the inside of groups 1-14 -- a new living body -- public funds -- the living body using a group 23 -- public funds -- about groups 9, 10, and 12, such surface treatment was performed according to the example explained in the above-mentioned processes a, b, and c. and the obtained living body -- public funds -- about groups 9, 10, and 12, after ****(ing) for 30 days with the board of the pure titanium for a comparison in artificial body fluid (Hanks' solution which does not contain the organic substance), the product of these surfaces was analyzed.

[0061] the result of this analysis -- which living body -- public funds -- also in groups 9, 10, and 12, it was checked on the surface that the hydroxyapatite which is a bony principal component is carrying out amount generation of the pure titanium several times. thereby -- in the living body -- these living bodies -- public funds -- from the conventional material, improving in each stage comes out and the osteogenesis ability at the time of embedding groups 9, 10, and 12 is expectable. thus, the living body to whom surface treatment was performed -- public funds -- in a group, the outstanding biocompatibility which is not in a conventional implant metal or a conventional titanium alloy is given. That is, since calcium, either of Lynn or both, a total of six kinds of components that combined oxygen with these further, and the surface treatment layer containing the atom of a metal base are formed in the maximum surface of a metal base, even if chemical association with osteocyte does not arise or it does not result even in chemical association, an adhesive property improves, and biocompatibility improves.

[0062]

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a flow chart concerning one example of the metal finishing method for living bodies of this invention.

[Drawing 2] It is explanatory drawing of the process a concerning one example of the metal finishing method for living bodies of this invention.

[Drawing 3] It is explanatory drawing of the process b concerning one example of the metal finishing method for living bodies of this invention.

[Drawing 4] It is explanatory drawing of the process c concerning one example of the metal finishing method for living bodies of this invention.

[Drawing 5] It is explanatory drawing concerning one example of the metal for living bodies of this invention.

[Drawing 6] It is explanatory drawing concerning one example of the metal for living bodies of this invention.

[Drawing 7] It is cross-section explanatory drawing concerning one example of the metal for living bodies of this invention.

[Description of Notations]

1-14 Metal for living bodies

21 Metal Base (the Conventional Implant Material)

22 Coating Layer

23 Metal Base (New Titanium-Alloy Implant Material)

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-23361

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl.⁴
A 6 1 F 2/00

識別記号 庁内整理番号
7038-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-203977

(22)出願日 平成3年(1991)7月18日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年4月25日
日本歯科技工学会発行の「歯科材料・器械 第10巻・特別号17」において文書をもって発表

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 村上 晃一

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 木原 重光

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 塙 隆夫

札幌市北区北23条西13丁目 南新川公務員
宿舎

(74)代理人 弁理士 坂本 徹 (外1名)

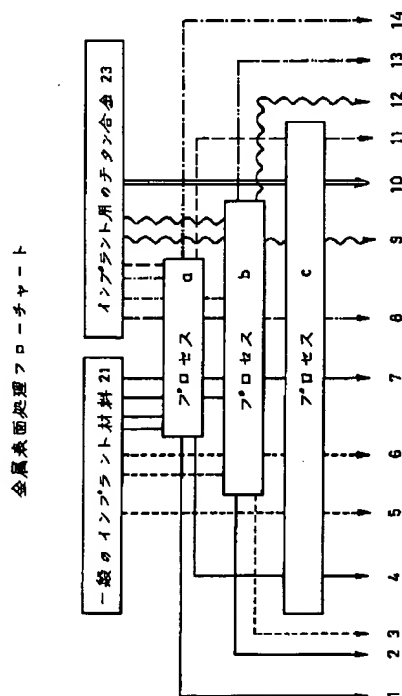
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生体用金属およびその表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 人工歯根、人工骨等の生体内に埋入される生体用金属の生体親和性、骨形成能、細胞誘導性など向上し、容易に作ることができるようにする。

【構成】 骨の主成分の一つであるカルシウムまたはリン、あるいは両方、さらにこれら3種類に酸素を加えた成分を金属基材21、23の表面に金属基材の原子とともに1ミクロン以下の厚さの表面処理層22として設け、骨細胞との親和性を高める。このため、(a)リン酸イオンを含む溶液中での通電、(b)カルシウム、リンなどのイオン注入法などによる表面処理、(c)リン酸イオン、カルシウムイオン含有溶液への浸漬を金属基材21、チタン合金23自体あるいは、これら(a)～(c)の表面処理を少なくともいずれか1つを行った材料に対して組み合わせて行うようにして、合計14種類の方法で生体用金属1～14を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材表面にカルシウムとリンの少なくともいずれかと金属基材の原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層、あるいはカルシウムとリンの少なくともいずれかと酸素および金属基材の原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層を設けたことを特徴とする生体用金属。

【請求項2】 金属基材の表面を研磨した後、この金属基材を陽極とし、リン酸イオンを含む溶液中で通電して金属基材表面にリンと金属基材原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層を形成したことを特徴とする生体用金属の表面処理方法。

【請求項3】 金属基材または前記請求項2で表面処理層が形成された金属の表面にイオン注入法、スパッタリング法などの方法によりカルシウムとリンの少なくともいずれか一方、あるいはこれらと酸素とを複合して1ミクロン以下の厚さの表面処理層を形成するようにしたことを特徴とする生体用金属の表面処理方法。

【請求項4】 金属基材、または前記請求項2～3のいずれかあるいは両方で表面処理された金属の表面にリン酸イオンとカルシウムイオンの少なくともいずれか一方を含む溶液中に浸漬して1ミクロン以下の厚さの表面処理層を形成するようにしたことを特徴とする生体用金属の表面処理方法。

【請求項5】 前記請求項2ないし4のいずれかにおける金属基材としてチタンにカルシウムを10原子%以下、リンを0.005～6.0原子%、酸素を24原子%以下を添加したチタン合金を用いることを特徴とする生体用金属の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、人工歯根、人工骨等の生体内に埋入されるインプラント用の生体用金属及びその表面処理方法に関し、生体親和性、骨形成能、細胞誘導性などを改良するとともに、製作を容易にしたものである。

【0002】

【従来の技術】生体機能材料としての金属は、筋・骨格系のように、動的な荷重を受ける整形外科用材料や歯科用補綴材として需要が高まっており、最近、ステンレス鋼やコバルトクロム合金などのほか、優れた耐蝕性を持っていることからチタンやチタン合金が使用されるようになってきている。

【0003】これら生体機能材料としての金属材料に要求される特性の一つに、これら材料を骨や歯根の代替材として使用する場合の骨細胞との親和性などの問題がある。

【0004】そこで、従来から生体用金属材料の骨細胞との親和性などを向上するため、骨の主成分であるハイドロキシアパタイトを溶射法などでコーティングするこ

とが行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、生体用金属材料にハイドロキシアパタイトを溶射法などでコーティングする場合に、ハイドロキシアパタイトの分解が生じたり、生体用金属材料の種類によってはハイドロキシアパタイトと金属材料との界面で有害物質が生成されるなどの問題がある。

【0006】また、生体内に埋設使用した場合に、金属材料とハイドロキシアパタイトとの溶射界面の強度が弱く、この部分から剥離してしまうという現象が起こるとい

【0007】この発明は、前記従来の技術における欠点を解決して、有害物質の生成や剥離などの強度上の問題がなく、骨細胞との親和性を向上することができる生体用金属およびその表面処理方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の生体用金属は、金属基材表面にカルシウムとリンの少なくともいずれかと金属基材の原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層、あるいはカルシウムとリンの少なくともいずれかと酸素および金属基材の原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層を設けたことを特徴とするものである。

【0009】また、この発明の生体用金属の表面処理方法は、金属基材の表面を研磨した後、この金属基材を陽極とし、リン酸イオンを含む溶液中で通電して金属基材表面にリンと金属基材原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層を形成したことを特徴とするものである。

【0010】さらに、この発明の生体用金属の表面処理方法は、金属基材または前記請求項2で表面処理層が形成された金属の表面にイオン注入法、スパッタリング法などの方法によりカルシウムとリンの少なくともいずれか一方、あるいはこれらと酸素とを複合して1ミクロン以下の厚さの表面処理層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

【0011】また、この発明の生体用金属の表面処理方法は、金属基材または上記各表面処理がなされた金属の表面にリン酸イオンとカルシウムイオンの少なくともいずれか一方を含む溶液中に浸漬して1ミクロン以下の厚さの表面処理層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

【0012】さらに、この発明の生体用金属の表面処理方法は、上記各金属基材としてチタンにカルシウムを10原子%以下、リンを0.005～6.0原子%、酸素を24原子%以下を添加したチタン合金を用いることを特徴とするものである。

【0013】

3

【作用】この発明の生体用金属によれば、骨の主成分であるカルシウムまたはリン、あるいはカルシウムとリンの両方、さらにこれら3種類の成分と酸素とを組み合わせた6種類の異なる成分と、金属基材の原子とでなる1ミクロン以下の厚さの表面処理層を金属基材の表面に設けるようにしており、金属基材の表面を他の成分で覆うこと無く、金属基材の原子と骨の主成分とが存在する状態の表面処理層として骨細胞との親和性を高めるようにしている。なお、金属基材としては、従来から使われている金属インプラント材やここで新たに提案しているチタン合金などを使用できる。そして、このコーティング層の形成はこの発明の種々の表面処理方法によって作ることができる。

【0014】この発明の生体用金属の表面処理方法では、(a)リン酸イオンを含む溶液中での通電、(b)カルシウムまたはリン、あるいは両方、さらにこれらと酸素を組み合わせたイオン注入法などによる表面処理、(c)リン酸イオンまたはカルシウムイオン、あるいは両方のイオンの含有溶液への浸漬を金属基材、チタン合金自体あるいは、これら(a)～(c)の表面処理を少なくともいずれか1つを行った材料に対して組み合わせるように行うようにして、合計14種類の表面処理法を提案しており、これらによって金属基材の表面を他の成分で覆うこと無く、金属基材の原子と骨の主成分とが存在する状態の1ミクロン以下の厚さの表面処理層を形成して骨細胞との親和性に優れた材料を効果的に作ることができるようにしている。

【0015】

【実施例】以下、この発明の生体用金属及びその表面処理方法について、具体的に説明する。この生体用金属は、図6にその表面構造を示すように、母材となる金属基材21と、この金属基材21の表面に形成されるカルシウム(Ca)、リン(P)、のいずれか1つ、または両方、あるいは、これら3種類(Ca)、(P)、(Ca+P)の成分に酸素を加えた合計6種類の成分が金属基材21の金属元素(M)とともに存在する表面処理層22とで構成され、表面処理層22はカルシウムなどで金属基材21を完全に覆う状態で存在する必要はなく、最表面にカルシウムが1原子存在するような状態であっても良い。

【0016】金属基材21としては、従来から生体用金属として使用されている純チタンやチタン合金、ステンレス鋼、コバルトクロム合金のほか、形状記憶合金(チタン-ニッケルなど)等を用いることができる。

【0017】これら金属基材21の表面に形成するカルシウム等の6種類の組み合わせで成る成分と金属基材21の成分とで形成される表面処理層22は、骨の主成分であるカルシウム、リン、の少なくともいずれか1つ、あるいはこれらに酸素を加えた形で金属基材21の最表面層が形成されることになり、これによって生体との親

4

和性を向上させるものである。たとえば図7に示すように、金属基材21としての純チタンにカルシウムの表面処理層22を形成する場合には、この表面処理層22により、骨の主成分と同一のカルシウムをチタン及び酸素とともに表面に配置することで、有機物、 PO_4^- 等の誘導をよりスムーズに行わせることができ、親和性が向上する。この場合のチタン、カルシウムおよび酸素で構成される表面処理層22は表面から500オングストローム以下の部分に形成されて金属基材21の厚さ自体の変化はなく、いわゆる通常のコーティング層と異なり金属基材21上を別のものによって完全に覆う場合と大きく異なっている。

【0018】このような表面処理層22を形成すべき厚さは金属基材21によって異なるが、この表面処理層22が形成されても金属基材21の電子の場の影響が表面に及ぶ状態とする必要があり、通常、表面から1ミクロン以下の範囲であれば良く、たとえば上記チタン、カルシウム、酸素の場合には500～1000オングストローム以下であり、1ミクロン以上に厚くなると、電子の影響が及ばなくなってしまう。

【0019】この生体用金属では、金属基材21とカルシウム等の表面処理層22との密着性や強度などがその特性に大きく影響することから、その表面処理方法が重要となる。すなわち、従来のハイドロキシアパタイトをコーティングする場合に用いた溶射法などコーティングの際の温度条件が高いもの等は金属基材からの有害成分の溶出などの問題を招くことから使用することができない。

【0020】そこで、生体用金属の表面処理層22の形成に適したこの発明の表面処理方法について、図1～図5により具体的に説明する。この表面処理方法が行われる金属基材としては、既に説明した通常のインプラント材料21、たとえば純チタンやチタン合金、ステンレス鋼、コバルトクロム合金、形状記憶合金(チタン-ニッケルなど)等が使用されるほか、図5に示した新規な骨細胞との親和性に優れたインプラント用のチタン合金23が用いることができるので、まず、このチタン合金23について説明しておく。この生体用チタン合金23は、チタンにカルシウムを10原子%以下、リンを0.005～6.0原子%、酸素を2.4原子%以下を添加してなるものである。

【0021】このような生体用チタン合金23を構成するために添加される各元素の添加量は、次のようにして定められる。

① リン：P

リンは単独添加でもチタンの生体親和性を向上させることが期待される元素であり、チタンにリンを添加する場合、固溶する原子%は、高温(1200℃程度以上)で約0.2%、またそれ以下の温度ではほとんど0%である。これ以上のリンをチタンに添加させた場合には、T

5

i Pという相が現れ、このT i Pが少量であればチタン合金の硬度を上昇させる効果があるが、多量に存在すると、チタン合金を脆くさせる。そこで、チタン合金として期待されるべき機械的性質を損なわない程度に添加可能なリンの最大量は6.0原子%である。

【0022】一方、リンの添加によって生体親和性の向上の効果がみられる最低量は0.005原子%である。したがって、リン:Pの添加量は、0.005~6.0原子%の範囲となる。

【0023】㊲ カルシウム:Ca

カルシウムはチタンに対してほとんど溶解度を持たない元素であり、元素単独としての添加はあまり期待できない。また、このカルシウムを添加しなくとも、既に述べたリンの添加によってチタン合金の生体親和性を向上することが期待できるが、カルシウムは骨の主成分として不可欠なものであり、親和性の一層の向上のためには添加することが望ましい。

【0024】そこで、チタンへの添加は、元素単独でなく、カルシウムの化合物の形として行うことで可能であり、機械的強度、金属組織学的に好ましいのは、リン酸カルシウムの形での添加である。

【0025】どのようなリン酸カルシウムの形で添加しても生体親和性は向上されるが、最大量はリン酸カルシウム($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$)を添加した場合のカルシウム:Caの1.67倍、すなわち10原子%である。

【0026】㊳ 酸素:O

酸素は、リンまたはカルシウムを化合物としてチタンに添加する際に必要であるが、必ずしも意図的に添加する必要はない。したがって、最大添加量はリン酸カルシウム($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$)を添加した場合の24原子%である。

【0027】㊴ アルミニウム:A1

アルミニウムは、リンの添加を AlPO_4 として行う場合に添加される元素である。したがって、アルミニウムの添加量の最低量は0原子%であり、最大量は6原子%である。

【0028】このような骨細胞を構成する元素を添加した生体用チタン合金の具体的な製造方法は、例えば、粉末冶金法によって作ることができる。

【0029】このような生体用チタン合金23によれば、生体用チタン合金の成分として骨の主成分であるリン、カルシウム、酸素などが添加してあるので、従来、骨細胞とチタン合金インプラント材の間には、ほとんど存在しなかった化学的な結合が期待され、化学的な結合が生じない場合でもより優れた接着性が期待される。

【0030】次に、これら一般のインプラント材料21または上記生体用チタン合金23を金属基材として行われる表面処理方法は、図1に示すように、3つのプロセスa, b, cを1つ乃至3つ組み合わせることで各金属基材21, 23について7つずつ合計14種類(1~1

6

4)の異なる処理が行われる。まず、それぞれのプロセスa, b, cについて説明する。

【0031】プロセス a (リン酸イオンを含む溶液中での通電)

このプロセスaは、図2に示すように、金属基材21, 23の表面を研磨した後、リン酸イオンを含む溶液中にて、金属基材21, 23を陽極(+)とし、陰極(-)との間に電圧をかけ、電流を流すことによってリンと金属基材21, 23の原子とが存在する表面処理層22を形成するものである。

【0032】具体的には、純チタンを金属基材21としてリン酸溶液中において、電圧を6V、電流を1Aとして通電を行って表面処理層22を形成した。そして、生体のとの親和性を確かめるため、表面処理層22を形成した生体用金属と純チタンの板を人工体液(有機物を含まないHanks'溶液)に30日間浸漬し、その表面の生成物を分析した。

【0033】この分析の結果、チタンに表面処理層22を形成した生体用金属では、表面に骨の主成分であるハイドロキシアパタイトが純チタンの板の数倍量生成していることが確認された。したがって、生体内にこの生体用金属を埋入した場合の骨形成能は、従来の純チタンのインプラント材等よりも格段に向上されることが期待され、有効性が確認された。

【0034】プロセス b (Ca, Pのイオン注入等)

このプロセスbは、図3に示すように、イオン注入法やスパッタリング法などの表面処理法を用い、CaとPは単独あるいは複合して金属基材表面に注入するようにし、このとき酸素(O)を同時に注入する場合も含む表面処理方法である。すなわち、この場合に用いる成分は、カルシウム、リン、カルシウム及びリンの3種類の組合わせに加え、これらに酸素を組合わせた合計6種類となる。

【0035】たとえば、イオン注入法によれば、CaイオンまたはPイオン等が金属基材表面に打ち込まれた状態となって金属基材の原子と結合して密着性が高く、従来の溶射法により溶融材料の被膜を基材表面を覆うように形成する場合より、強い表面処理層22を得ることができる。また、スパッタリング法によってCaまたはP等で形成したターゲットから飛散したCaまたはPを金属基材21, 23に打ち込んで凝固させる場合にも、同様に金属基材の成分との密着性が高く、高温により金属基材の成分の溶出を招くことの無い、Ca, Pなどの表面処理層22を形成することができる。

【0036】なお、カルシウム等の表面処理法としては、これらイオン注入法やスパッタリング法に限らず、

7

他の物理蒸着法などを用いるようにして金属基材表面に打ち込むようにしても良い。具体的には、純チタン及びTi-A1PO₄ (5wt%)を金属基材21とし、イオン注入法によるCaイオンの注入を行った。このイオン注入条件は、10KV、50μA/cm²で、注入量は10¹⁵~10¹⁸個/cm²である。

【0037】こうして純チタンまたはTi-A1PO₄ (5wt%)にカルシウムをイオン注入した生体用金属は、既に説明した図7に示した生体用金属に相当し、金属基材21、23の最表面から10~100オングストロームの範囲では、イオン注入にともなって注入される酸素とカルシウムがチタン中に存在し、表面から50~500オングストロームの範囲では、カルシウムが所定個数注入された状態となってチタン及び酸素とともに表面処理層22を形成する。さらに、1000オングストローム以上の部分は、金属基材21、23としての純チタンのみとなっている。

【0038】このようなカルシウムの表面処理層22が形成されたチタン及びチタン合金を基材21、23とした生体用金属の生体親和性を確かめるため、上記と同様の実験を行った。得られた生体用金属と市販されている純チタンの板を人工体液(有機物を含まないHanks'溶液)中に30日間浸析したのち、これらの表面の生成物を分析した。この分析の結果、カルシウムを打ち込んで表面処理したいずれの生体用金属でも、表面に骨の主成分であるハイドロキシアパタイトが純チタンの数倍量生成していることが確認された。したがって、生体内にこの発明の生体用金属材料を埋入した場合の骨形成能は、従来の純チタン材等よりも格段に向上されることが期待され、有効性が確認された。

【0039】また、イオン注入条件を変え、表面処理層の厚さを3~5000オングストロームまで種々変化した試料を製作し、同様に浸漬試験を行ったが、2000オングストローム以上の厚さの表面処理層の試料では、純チタン以上のハイドロキシアパタイトの生成は確認できなかった。

【0040】こうして金属基材21、23の表面にカルシウム等の表面処理層22を形成することで、金属基材21、23は金属基材21の原子と結合してと密着したカルシウム及び金属基材成分などで覆われた状態となり、表面処理層22が骨の主成分であることから生体内において、骨などの親和性が向上する。

【0041】また、金属基材21、23とカルシウム等の表面処理層22との間に境界面がなく連続した状態となっているので、表面処理層22の剥離が生じることもなく、強度的に優れた生体用金属材料となる。

【0042】プロセスc(リン酸イオン、カルシウムイオン含有溶液への浸漬)

このプロセスcは、図4に示すように、金属基材21、23をリン酸イオンあるいはカルシウムイオンまたはそ

8

これらの両方を含む溶液中に浸漬することによって表面処理層22を形成するものである。

【0043】具体的には、純チタン及びTi-A1PO₄ (5wt%)を金属基材とし、上記プロセスa、bで生体親和性の実験に用いた有機イオンを含まないHanks'溶液での浸漬をおこなった。この場合にも金属基材21、23の表面に表面処理層22が形成されることが確認された。そして、上記実験の場合と同様に長期間浸漬すれば、表面処理層22の上面に骨の主成分であるハイドロキシアパタイトが純チタンの板の数倍量生成することが確認された。したがって、生体内にこの生体用金属を埋入した場合の骨形成能は、従来の純チタンのインプラント材等よりも格段に向上されることが期待され、有効性が確認された。

【0044】以上のプロセスa、b、cを組み合わせ、2つの材料21、23に対して図1に示すような表面処理を行い生体用金属1~14を得る。

生体用金属 1

従来の生体用金属21を金属基材としてプロセスaの表面処理を行ったもの。

【0045】生体用金属 2

従来の生体用金属21を金属基材としてプロセスaとプロセスbの2つの表面処理を行ったもの。

【0046】生体用金属 3

従来の生体用金属21を金属基材としてプロセスbの表面処理を行ったもの。

【0047】生体用金属 4

従来の生体用金属21を金属基材としてプロセスaとプロセスcの2つの表面処理を行ったもの。

【0048】生体用金属 5

従来の生体用金属21を金属基材としてプロセスcの表面処理を行ったもの。

【0049】生体用金属 6

従来の生体用金属21を金属基材としてプロセスbとプロセスcの2つの表面処理を行ったもの。

【0050】生体用金属 7

従来の生体用金属21を金属基材としてプロセスaとプロセスbとプロセスcの3つの表面処理を行ったもの。

【0051】生体用金属 8

新規の生体用金属23を金属基材としてプロセスaとプロセスbとプロセスcの3つの表面処理を行ったもの。

【0052】生体用金属 9

新規の生体用金属23を金属基材としてプロセスbとプロセスcの2つの表面処理を行ったもの。

【0053】生体用金属 10

新規の生体用金属23を金属基材としてプロセスcの表面処理を行ったもの。

【0054】生体用金属 11

新規の生体用金属23を金属基材としてプロセスaとプロセスcの2つの表面処理を行ったもの。

【0055】生体用金属 12

新規の生体用金属23を金属基材としてプロセスbの表面処理を行ったもの。

【0056】生体用金属 13

新規の生体用金属23を金属基材としてプロセスaとプロセスbの2つの表面処理を行ったもの。

【0057】生体用金属 14

新規の生体用金属23を金属基材としてプロセスaの表面処理を行ったもの。

【0058】これら生体用金属1～14のうち従来の生体用金属21を用いた生体用金属1～7については、上記プロセスa, b, cで説明した具体例にしたがってこれらの表面処理を行った。そして、得られた生体用金属1～7について、比較用の純チタンの板とともに人工体液（有機物を含まないHanks'溶液）中に30日間浸析したのち、これらの表面の生成物を分析した。

【0059】この分析の結果、いずれの生体用金属1～7においても、表面に骨の主成分であるハイドロキシアパタイトが純チタンの数倍量生成していることが確認された。これにより、生体内にこれら生体用金属1～7を埋入した場合の骨形成能は従来材よりも各段に向上されることが期待できる。

【0060】また、これら生体用金属1～14のうち新規の生体用金属23を用いた生体用金属9, 10, 12については、上記プロセスa, b, cで説明した具体例にしたがってこれらの表面処理を行った。そして、得られた生体用金属9, 10, 12について、比較用の純チタンの板とともに人工体液（有機物を含まないHanks'溶液）中に30日間浸析したのち、これらの表面の生成物を分析した。

【0061】この分析の結果、いずれの生体用金属9, 10, 12においても、表面に骨の主成分であるハイドロキシアパタイトが純チタンの数倍量生成していることが確認された。これにより、生体内にこれら生体用金属9, 10, 12を埋入した場合の骨形成能は従来材よりも各段に向上されることが期待できる。このようにして表面処理が施された生体用金属では、従来のインプラント金属やチタン合金にない優れた生体親和性が付与される。すなわち、金属基材の最表面にカルシウムまたはリンのいずれか、あるいは両方、さらにこれらに酸素を組み合わせた合計6種類の成分と、金属基材の原子を含んだ表面処理層が形成されるので、骨細胞との化学的な結合が生じたり、化学的な結合にまで至らなくても接着性が向上し、生体親和性が向上する。

【0062】

【発明の効果】以上実施例とともに具体的に説明したように、この発明の生体用金属によれば、骨の主成分の一つであるカルシウムまたはリンあるいは両方、さらにこれらに酸素を加えた成分で金属基材の表面に、金属基材原子との1ミクロン以下の厚さの表面処理層として設けるようにしたので、従来のインプラント材やチタン合金に無い優れた骨細胞との親和性のある材料とすることができる。そして、この1ミクロン以下の厚さの表面処理層の形成はこの発明の種々の表面処理方法によって得ることができる。

【0063】また、この発明の生体用金属の表面処理方法によれば、(a)リン酸イオンを含む溶液中での通電、(b)カルシウムまたはリンのいずれか、あるいは両方、さらにこれらに酸素を加えたイオン注入法などによる表面処理、(c)リン酸イオン、カルシウムイオン含有溶液への浸漬を金属基材、チタン合金自体あるいは、これら(a)～(c)の表面処理を少なくともいずれか1つを行った材料に対して組み合わせる行うようにしたので、合計14種類のコーティング法によって骨細胞との親和性に優れた表面処理層を効果的に作ることができる。

【0064】このような生体用金属材料によれば、従来骨細胞と金属製インプラント材との間では、ほとんど存在しなかった化学的な結合が期待される。また、化学的な結合が起こらない場合でもより優れた接着性が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の生体用金属の表面処理方法の一実施例にかかるフローチャートである。

【図2】この発明の生体用金属の表面処理方法の一実施例にかかるプロセスaの説明図である。

【図3】この発明の生体用金属の表面処理方法の一実施例にかかるプロセスbの説明図である。

【図4】この発明の生体用金属の表面処理方法の一実施例にかかるプロセスcの説明図である。

【図5】この発明の生体用金属の一実施例にかかる説明図である。

【図6】この発明の生体用金属の一実施例にかかる説明図である。

【図7】この発明の生体用金属の一実施例にかかる断面説明図である。

【符号の説明】

1～14 生体用金属

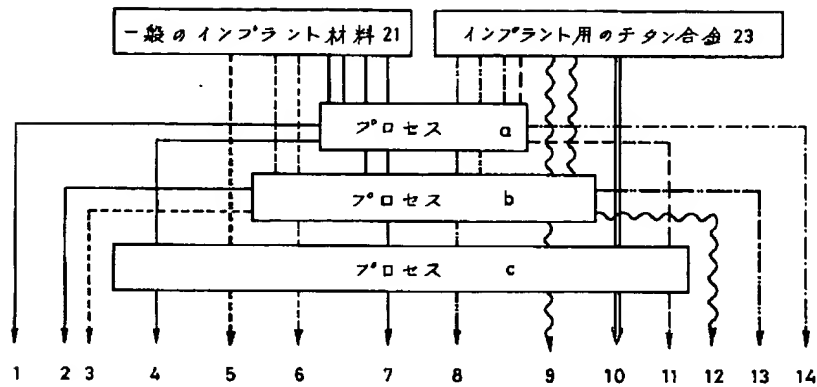
21 金属基材（従来のインプラント材）

22 コーティング層

23 金属基材（新規なチタン合金インプラント材）

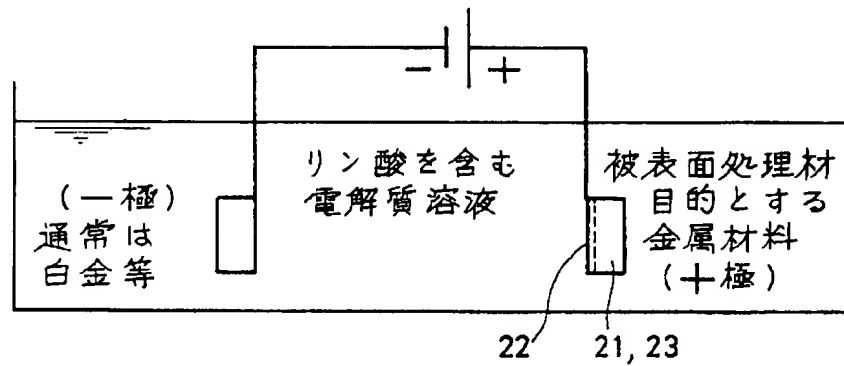
【図1】

金属表面処理フローチャート

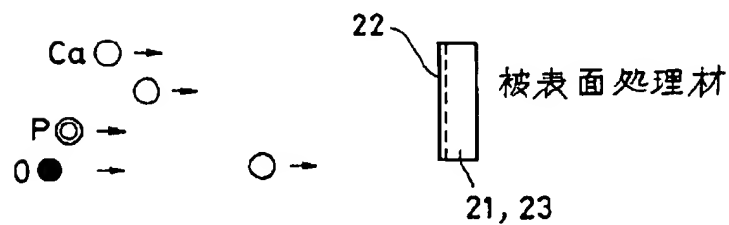


【図2】

リン酸イオンを含む溶液中での通電

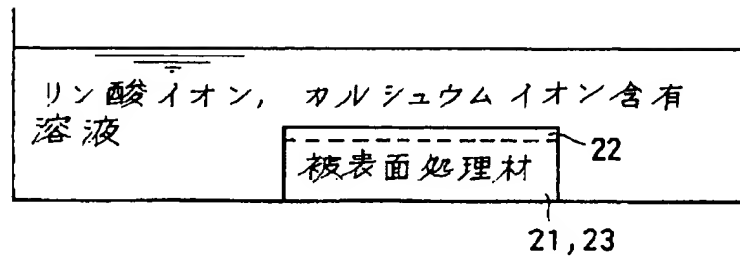


【図3】

Ca, P イオンのコーティング
(イオン注入等)

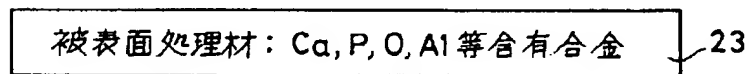
【図4】

リン酸イオン、カルシウムイオン含有溶液浸析

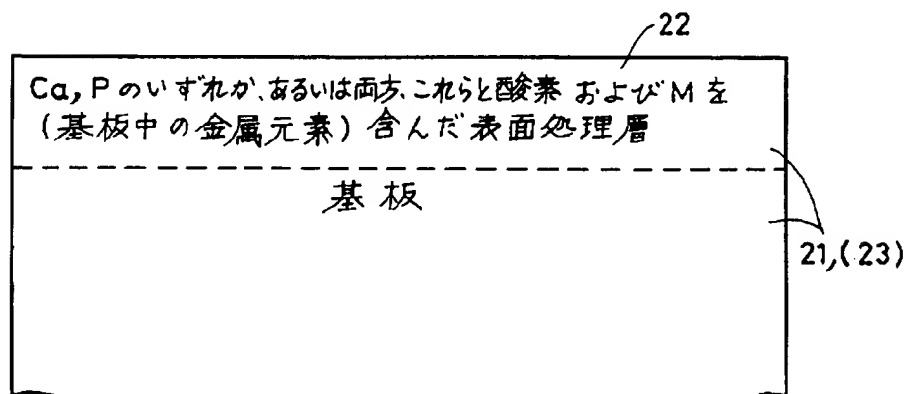


【図5】

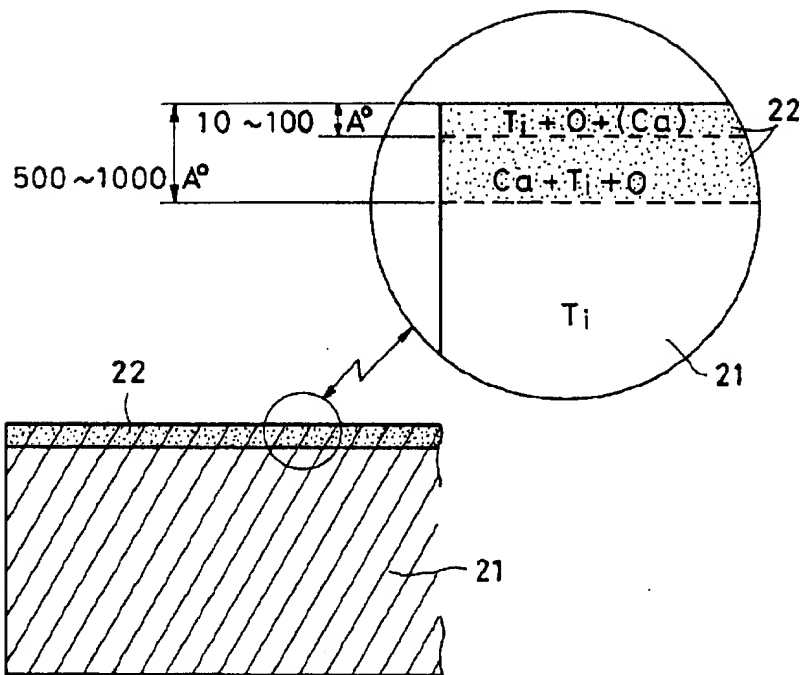
Ca, P, O, Al等含有合金



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 太田 守
札幌市北区新琴似11条9丁目1-4